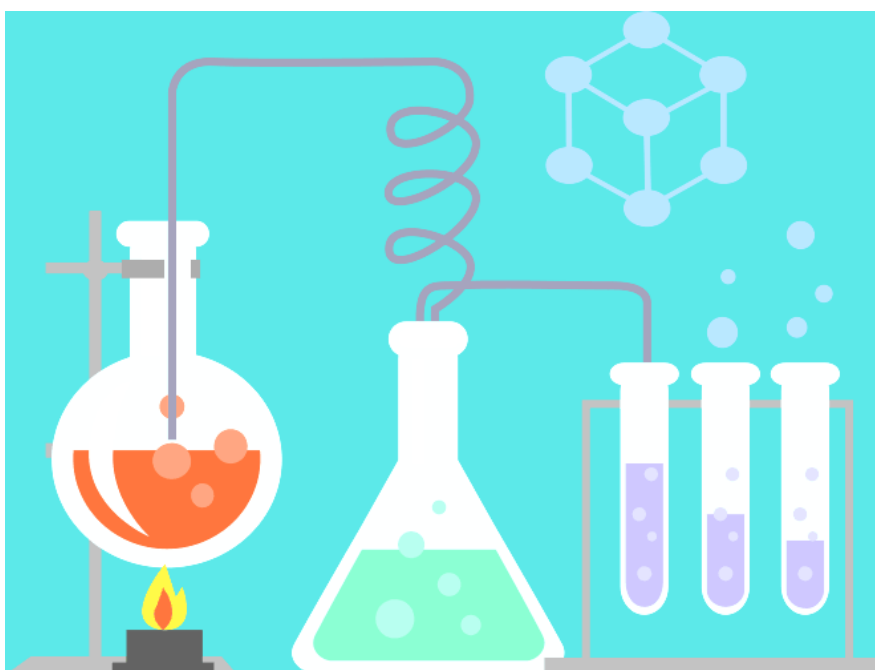


**О.В. Волкова**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**



Санкт-Петербург  
2019

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**О.В. Волкова**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

**РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО**

по направлению подготовки 19.03.01, 18.03.01. в качестве учебно-методического пособия для реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования бакалавриата



Санкт-Петербург  
2019

О.В.Волкова «Физическая химия». – СПб: Университет ИТМО, 2019. - 23с.

Рецензент: Кириллов В.В., доктор химических наук, доцент.

Приведены основные лабораторные работы, охватывающие важнейшие разделы курса. Даны краткие теоретические сведения, методики выполнения работ и обработки их результатов. В конце пособия дан список литературы.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2019

© Волкова О.В., 2019

## ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия относится к фундаментальным дисциплинам и служит теоретической основой технологии и техники производств, связанных с хранением и переработкой сырья и пищевых продуктов.

Эта дисциплина изучает термодинамику, кинетику реакций и процессов, протекающих в растворах, поверхностных слоях и дисперсных системах.

Физическая химия базируется на фундаментальных предметах естественно-научного цикла – математике, физике, неорганической, органической и аналитической химии – и является основой для подготовки студентов по дисциплинам, связанным с технологией хранения, переработки пищевого сырья и производства продовольственных продуктов, а также по процессам и аппаратам пищевых производств.

Физическая химия – наука о взаимосвязи физических и химических явлений. Две стороны химических процессов, изучаемые в физической химии, – учение о равновесии (химическая статика) и учение о скорости химических равновесий (химическая кинетика). Основные разделы курса: основы строения вещества, химическая термодинамика (приложение к химическим равновесиям и учению о растворах и фазовых равновесиях), электрохимия (строение и свойства растворов электролитов, электрохимические равновесия), химическая кинетика (химические и электрохимические реакции) и катализ.

Значение физической химии в разработке научных основ прогрессивной технологии химической и пищевой промышленности: повышении качества продукции, физико-химическом обосновании и усовершенствовании процессов экстракции, перегонке, упаривании, сушке, кристаллизации, плавлении, замораживании и размораживании в технологии молока, молочных продуктов и в холодильной технологии.

# Лабораторная работа № 1

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ

### 1.1. Теоретическая часть

Калориметрический метод позволяет измерять теплоемкость систем, тепловые эффекты химических реакций и физико-химических процессов.

Теплота растворения твердых веществ состоит из:

1) теплоты разрушения кристаллической решетки (эндотермический процесс) с распределением образовавшихся частиц в объеме раствора;

2) теплоты сольватации (гидратации) ионов в растворе молекулами растворителя (экзотермический процесс).

Знак суммарного теплового эффекта зависит от того, какое слабое больше по абсолютному значению.

Существует несколько видов теплоты растворения и разведения.

Интегральной теплотой растворения  $\Delta H_m$  называют теплоту, выделяющуюся (поглощаемую) при растворении моля вещества в такой массе растворителя, чтобы получился раствор концентрации  $m$ .

Парциальной (дифференциальной) мольной теплотой растворения  $\lambda_m$  принято считать теплоту, выделяющуюся (поглощаемую) при добавлении моля растворенного вещества к бесконечно большому количеству раствора концентрации  $m$ .

Прибавление растворителя к соответствующим растворам конечной концентрации также сопровождается тепловыми эффектами.

Различают:

– интегральную теплоту разведения  $\Delta H_m^\circ$ , соответствующую разбавлению раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества при концентрации  $m_1$ , до бесконечного разведения,  $m \rightarrow 0$ ;

– промежуточную теплоту разведения  $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ , отвечающую разбавлению раствора, содержащего 1 моль вещества, от концентрации  $m_2$  до концентрации  $m_1$  ( $m_2 > m_1$ ).

Измерения тепловых эффектов проводят в калориметрах, в которых реактор помещен в оболочку.

Калориметры бывают с постоянной и переменной температурой.

В калориметрах с постоянной температурой оболочка содержит плавящиеся твердые тела или испаряющуюся жидкость, и вся теплота, сообщаемая системе, идет на изменение агрегатного состояния вещества.

Калориметры переменной температуры бывают:

– адиабатические, в которых температуру оболочки поддерживают такой же, как у реактора; их применяют для измерения малых тепловых эффектов;

– диатермические, в которых оболочка сохраняет постоянную температуру. Они используются для измерений теплоемкости, теплоты растворения, разведения, нейтрализации.

## 1.2. Цель работы

Ознакомиться с калориметрическим методом измерения. Определить теплоту растворения соли в воде.

## 1.3. Методика выполнения работы

Собирают установку согласно рис. 1.1. Калориметрический стакан *1* устанавливают в изотермическую оболочку *2* с крышкой *4* на подставке *3*. Через отверстия в крышке опускают мешалку *5* и датчик термометра *6*, которые закрепляют на штативе *8* в лапках *7*. Мешалка приводится в движение электрическим мотором *9*.

Металлический стакан взвешивают на технических весах. Мерный цилиндр наполняют 150 мл дистиллированной воды и вливают в стакан 120 мл, оставив 30 мл для промывки воронки от соли. Включают мешалку и фиксируют температуру чистой воды через каждые 30 секунд в течение 5 мин (предварительный период). Затем, не отключая мешалку, через воронку, помещенную в отверстие крышки, высыпают навеску соли хлорида калия в количестве 1,5–2,0 г в воду, промыв воронку 30 мл дистиллированной воды.

Продолжают фиксировать температуру раствора каждые 30 с в течение 10 мин (главный и заключительный периоды). Соль принимает температуру воды за 10–15 мин.

Значение  $\Delta T$  находят графически. Для этого на миллиметровой бумаге по оси абсцисс откладывают время в минутах, а по оси ординат – изменение температуры в °С (рис. 1.2.).

На графике отрезок *AB* показывает предварительный период, отрезок *BC'* – главный период, прямая *CD* – заключительный период.

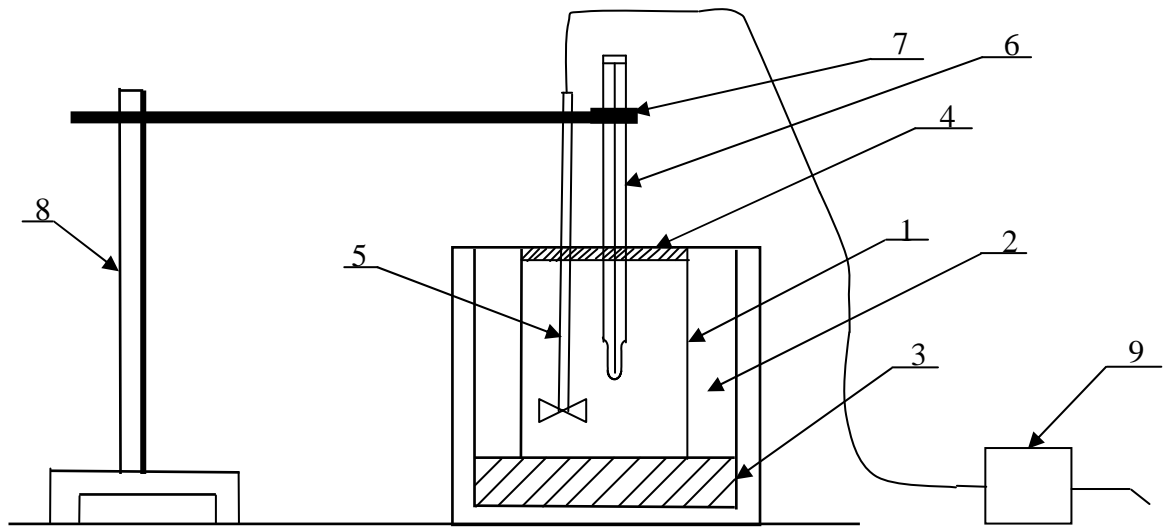


Рис. 1.1. Калориметр с изотермической оболочкой:  
 1 – калориметрический стакан; 2 – изотермическая оболочка; 3 – подставка;  
 4 – крышка; 5 – мешалка; 6 – датчик термометра; 7 – лапка; 8 – штатив;  
 9 – электрический мотор

Для нахождения  $\Delta T$  продолжают отрезки  $AB$  и  $C'D$  к середине диаграммы. Линию главного периода  $BC$  делят пополам и из полученной точки  $O$  восстанавливают перпендикуляр до пересечения с экстраполированными прямыми. Отрезок перпендикуляра между этими прямыми  $EF$  равен  $\Delta T$ .

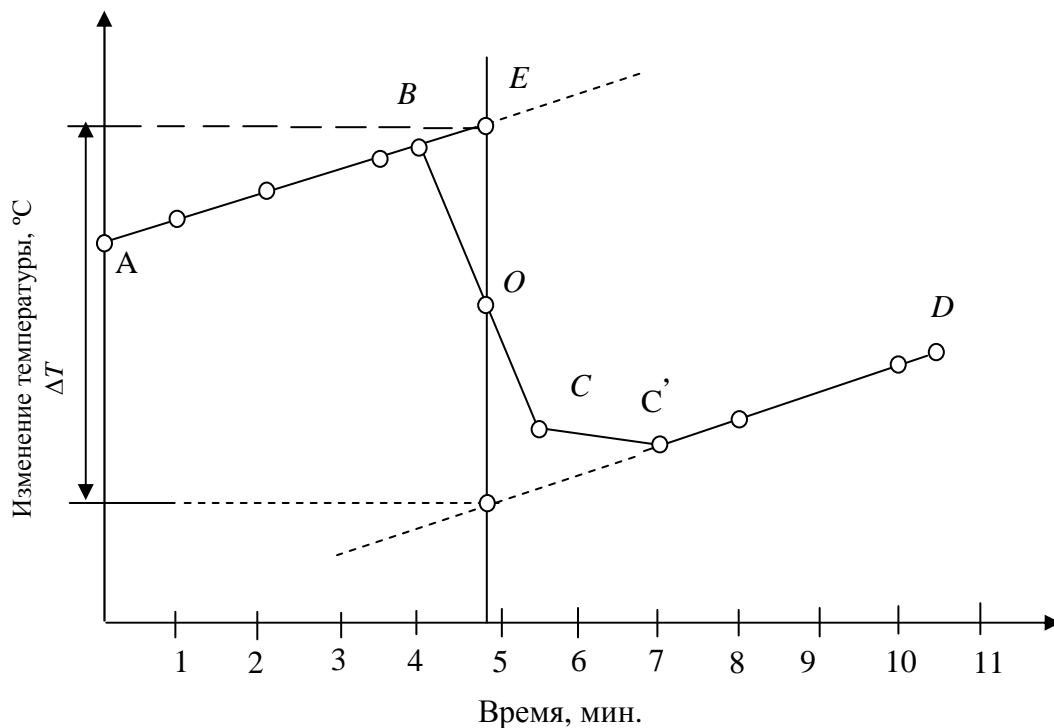


Рис. 1.2. Временная зависимость изменения температуры

Интегральная теплота растворения равна:

$$\Delta H = c_{\text{кк}} \Delta T M/g, \text{ (Дж/моль)},$$

где

$M$  – молекулярная масса соли;

$g$  – навеска соли, г;

$c_{\text{кк}}$  – теплоемкость калориметрической системы, Дж/ (г · К), равная

$$c_{\text{кк}} = g_{\text{к}} c_{\text{к}} + g_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{PH}_2\text{O}},$$

где

$g_{\text{к}}$  – вес калориметра;

$c_{\text{к}}$  – удельная теплоемкость алюминия 0,216 кал/(г · К) (1 кал = 4,18 Дж);  $g_{\text{H}_2\text{O}}$  – масса воды, г;

$c_{\text{PH}_2\text{O}}$  – изобарная удельная теплоемкость воды при температуре опыта.

#### 1.4. Указания к составлению отчета

1. Представить результаты измерения температуры в течение 15 мин в виде таблицы.

2. По полученным данным построить график изменения температуры от времени и определить  $\Delta T$ .

3. Рассчитать интегральную теплоту растворения соли в воде, сравнить с литературными данными, оценить погрешность измерения.



## Лабораторная работа №2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОМЫЛЕНИЯ УКСУСНО-ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ЩЕЛОЧЬЮ

#### 2.1. Теоретическая часть

Химические реакции подразделяются на гомогенные и гетерогенные.

При гомогенных реакциях исходные вещества и продукты их взаимодействия находятся в одной и той же фазе. В случае гетерогенных реакций реагирующие вещества находятся в различных фазах, а процесс химического взаимодействия протекает на границе раздела фаз. Зависимость скорости протекания реакции от концентрации реагентов изучает формальная кинетика. В основе формальной кинетики химических реакций лежит закон действующих масс и принцип независимости протекания реакции. Закон действующих масс, сформулированный Гульдбергом и Вааге в 1867 году, гласит: скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Скорость химических реакций, изменяется в очень широких пределах и зависит, главным образом – от природы реагирующих веществ и от условий проведения реакции – температуры, концентрации реагирующих веществ и наличия катализатора. Однако эти факторы по-разному влияют на скорость гомогенных и гетерогенных реакций. Одним из основных факторов, влияющих на скорость большинства гомогенных реакций, является концентрация реагирующих веществ. С течением времени скорость химической реакции изменяется, т.к. изменяется концентрация реагирующих веществ.

Скорость химической реакции измеряется производной изменения концентрации реагирующих веществ по времени:

$$V = - \frac{dC}{dt} \quad (2.1)$$

где  $C$  – концентрация реагирующего вещества;  $t$  – время от начала реакции.

Знак минус в левой части уравнения показывает, что концентрация реагирующих веществ уменьшается, а, следовательно, и скорость химической реакции все время убывает.

Химические реакции разделяются по признаку молекулярности и по признаку порядка реакции. Молекулярность реакции определяется числом

молекул, одновременное взаимодействие между которыми приводит к химическому превращению.

Существуют мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Четырехмолекулярных реакций не бывает, так как вероятность столкновения четырех молекул ничтожно мала.

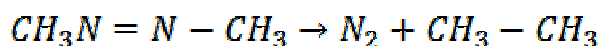
К мономолекулярным реакциям относятся реакции разложения молекул и внутримолекулярные перегруппировки.

Например:  $I_2 \Rightarrow 2I$

Разложение при нагревании:



Разложение азометана:



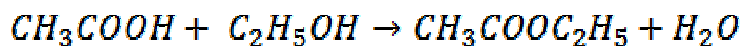
Разложение ацетона:



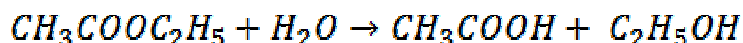
В бимолекулярных реакциях химическое взаимодействие происходит при столкновении двух молекул.

Например:  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

Образование сложного эфира:



Гидролиз сложного эфира:



Для вычисления скорости мономолекулярных реакций служит уравнение первого порядка, т.е.:

$$V = -\frac{dC}{dt} = K \cdot C \quad (2.2)$$

Скорость бимолекулярной химической реакции можно выразить уравнением:

$$V = K \cdot [A] \cdot [B] \quad (2.3)$$

где  $A$  и  $B$  — концентрация исходных веществ;  $K$  — константа скорости, зависит от температуры, природы реагирующих веществ и других факторов.

Для вычисления скорости бимолекулярных реакций нужно применить уравнение

второго порядка, т.е.:

$$V = -\frac{dC}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (2.4)$$

Таким образом, порядок реакции равен сумме показателей степени концентрации реагирующих веществ.

Реакция омыления уксусно-этилового эфира водным раствором щелочи представляет собой бимолекулярную реакцию:



Константа скорости химической реакции рассчитывается по уравнению 2-го порядка из формулы:

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (2.5)$$

где  $C_1$  и  $C_2$ , – равновесные концентрации эфира и щелочи;  $t$  – время от начала опыта, мин.

Так как  $C_1 = A - X$ ,  $C_2 = B - X$ , то

$$-\frac{dC}{dt} = K \cdot (A - X) \cdot (B - X), \quad (2.6)$$

где  $A$  – начальная концентрация щелочи;

$B$  – начальная концентрация эфира;

$X$  – количество эфира, вступившего в реакцию с начала процесса.

Все концентрации выражены в грамм-молях на литр.

После интегрирования формула принимает вид:

$$K = \frac{2.3}{t \cdot (A - B)} \cdot \lg \frac{(A - X)B}{(B - X)A} \quad (2.7)$$

## 2.2. Цель работы

Определить при постоянной температуре константы скорости омыления уксусно-этилового эфира щелочью.

## 2.3. Перечень необходимой посуды и реактивов

1. Бюретка на 25мл.
2. Пипетка на 1мл и 10 мл.
3. Колба с плотной пробкой на 100 мл.
4. Колбы для титрования (8шт).
5. Цилиндр на 100 мл.
6. Термостат.
7. Уксусно-этиловый эфир.
8. Водный раствор  $HCl$  1/40  $N$ .
9. Водный раствор  $KOH$  1/40 $N$ .
10. Спиртовой раствор фенолфталеина 1%.

## 2.4. Методика выполнения работы

В 8 нумерованных колб для титрования пипеткой наливают по 10 мл раствора соляной кислоты 1/40 *N*.

В колбу на 100 мл с плотной пробкой отмеряют цилиндром 100 мл щелочи 1/40 *N*.

В бюретку на 25 мл наливают раствор щелочи 1/40 *N* так, чтобы носик бюретки был заполнен раствором.

0,33 мл уксусно-этилового эфира (до метки на маленькой пипетке) заливают в реакционную колбу со щелочью и закрывают пробкой. Смесь перемешивают и одновременно начинают отсчет времени начала опыта. Реакция омыления эфира происходит при постоянной комнатной температуре.

Первую пробу в количестве 10 мл отбирают через 5 мин от начала опыта и вливают ее в первую колбу с соляной кислотой. Щелочная реакционная смесь при этом быстро нейтрализуется кислотой, и дальнейшее омыление эфира прекращается. Таким образом, фиксируется тот состав реакционной смеси, который имеет место спустя 5 мин после начала реакции, т.е. в момент отбора пробы.

Еще через 5 мин из реакционной колбы отбирают вторую пробу в количестве 10 мл и вливают во вторую колбу с соляной кислотой. Затем через каждые 5 мин отбирают третью, четвертую, пятую, шестую и седьмую пробы. После того, как отобраны все семь проб, реакционную колбу с остатками эфира и щелочи термостатируют в течение 10 мин при температуре 60°C. За это время весь эфир, благодаря высокой температуре, вступает в реакцию со щелочью.

Затем, после охлаждения, отбирают последнюю пробу в количестве 10 мл и также вливают ее в колбу с 10 мл соляной кислоты.

В отобранных пробах определяют количество соляной кислоты, оставшейся от нейтрализации реакционной смеси. Для этого жидкость титруют в присутствии фенолфталеина раствором едкого калия, который был взят для омыления эфира, той же концентрации.

Константу скорости реакции определяют по формуле:

$$K = \frac{2.3}{t \cdot (A - B)} \cdot \lg \frac{(A - X)B}{(B - X)A}$$

где *t* – время от начала опыта, мин.; *X* – количество щелочи, израсходованное на титрование 1–7 проб, численно равно тому количеству щелочи, которое вступило в реакцию с эфиром, мл; *A* – начальная концентрация щелочи, мл; *B* – количество прореагировавшего эфира, эквивалентное расходу щелочи на титрование последней пробы, взятой после нагревания реакционной смеси, мл.

## 2.5. Указания к составлению отчета

1. Полученные данные титрования занести в таблицу:

№ пробы	Время от начала реакции, мин	Расход щелочи на титрование проб, мл	Константа скорости
1			
2			

2. Рассчитать значение константы скорости по уравнению 2-го ` порядка.

3. Найти среднюю константу скорости, отбросив данные, дающие сильные отклонения. Ниже приводится пример расчета для К.

№ пробы	Время от начала реакции, мин	Расход щелочи на титрование проб, мл	Константа скорости
4	20	7,3	0,0176

# Лабораторная работа № 3

## ПЕРЕГОНКА РАСТВОРОВ ИЗ НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

### 3.1. Теоретическая часть

У идеальных и неидеальных растворов состав пара отличается от состава жидкости. Исключение составляют азеотропные растворы.

К любым жидким смесям применим первый закон Коновалова: пар по сравнению с жидкостью, находящийся с ним в равновесии, богаче тем компонентом, добавление которого к жидкости повышает общее давление пара (или понижает температуру кипения раствора при заданном давлении).

На различии состава пара и жидкости в двухкомпонентных системах основано их разделение с помощью перегонки.

У неидеальных растворов на кривых *давление пара – состав* могут появляться точки максимума или минимума.

Растворы, отвечающие по составу этим точкам, называются азеотропными или нераздельно кипящими. Их состав при кипении не изменяется и температура кипения при заданном внешнем давлении остается постоянной, как у чистых веществ. К таким системам применяют второй закон Коновалова: точка максимума или минимума на кривой общего давления пара отвечает раствору, состав которого совпадает с составом равновесного с ним пара. При наличии экстремальных точек полное разделение смеси перегонкой невозможно.

На рис. 3.1. представлена зависимость температуры кипения раствора от состава для системы *этиловый спирт–вода* при атмосферном давлении. Более летучий компонент (в данном случае  $C_2H_5OH$ ) имеет более низкую температуру кипения. Кривая 1 показывает состав пара, находящегося в равновесии с жидкостью при любой температуре. Кривая 2 – зависимость температуры кипения от состава жидкой фазы. Область между этими кривыми соответствует гетерогенному равновесию жидкость–пар. Любой точке, находящейся в этой области (например, точке *k*), отвечает жидкость состава *l* и пар состава *m*.

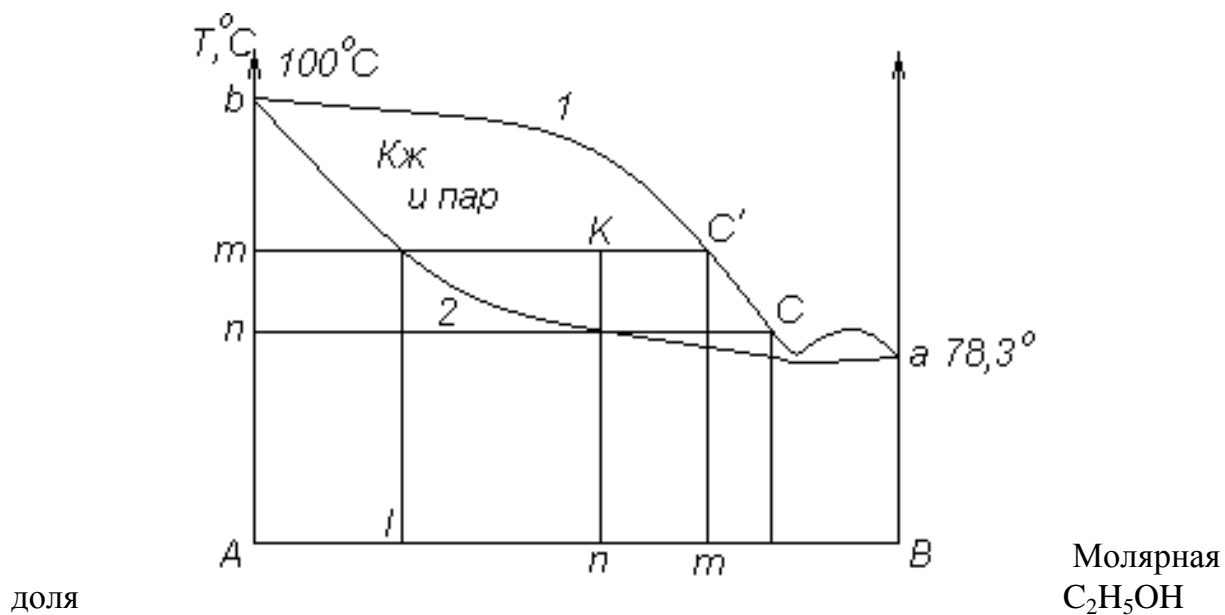


Рис. 3.1. Диаграмма *температура кипения – состав* системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при атмосферном давлении:  
 1 – кривая конденсации; 2 – кривая испарения

### 3.2. Цель работы

Построить диаграмму равновесия *жидкость–пар* бинарной системы в координатах *температура кипения – состав*. Для этого определить температуры кипения растворов и состав пара, находящегося в равновесии с жидкостью при температуре кипения.

### 3.3. Методика выполнения работы

Схема лабораторной установки, представлена на рис. 3.2.

В шести бутылках находится раствор спирта в воде различных концентраций.

Раствор из первой бутылки наливают в колбу Вюрца 2, заполнив треть ее объема. Колбу с раствором помещают в колбонагреватель 1. При интенсивном кипении раствор обрызгивает термометр 4. Температуру отсчитывают с точностью 0,1 С. Пары раствора конденсируются в холодильнике 3 и стекают в колбу для отбора проб 5. В колбу собирают первые 10–12 капель конденсата и сразу закрывают пробкой. Если температура кипения при отборе пробы изменится, ее следует зафиксировать и на диаграмму нанести среднее значение температуры.

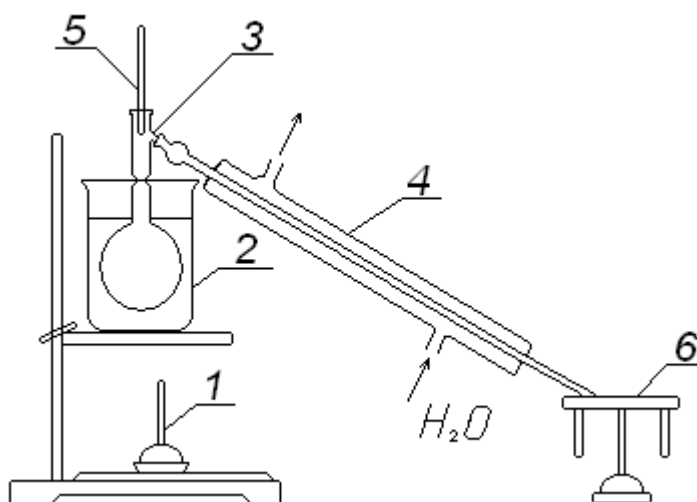


Рис. 3.2. Лабораторная установка для перегонки растворов из неограниченно смешивающихся жидкостей:  
 1 – колбонагреватель; 2 – колба Вюрца;  
 3 – холодильник; 4 – термометр; 5 – колбы для отбора проб

Такой же опыт проделывают с остальными растворами.

Состав раствора и пара определяют при помощи рефрактометра, нанося каплю раствора на призму. Измерив показатель преломления раствора, по (табл. 3.1) определяют его концентрацию. Призмы рефрактометра необходимо перед каждым определением осушить фильтровальной бумагой.

Таблица 3.1

**Зависимость показателя преломления  
 водно-спиртового раствора от его концентрации**

% спирта	Показатель преломления	% спирта	Показатель преломления	% спирта	Показатель преломления
0	1,33345	34	1,35661	68	1,36621
1	1,33412	35	1,35708	69	1,36633
2	1,33480	36	1,35756	70	1,36645
3	1,33547	37	1,35804	71	1,36651
4	1,33615	38	1,35852	72	1,36657
5	1,33682	39	1,35900	73	1,36663
6	1,33756	40	1,35948	74	1,36670
7	1,33839	41	1,35982	75	1,36676
8	1,33891	42	1,36016	76	1,36679
9	1,33958	43	1,36051	77	1,36682



10	1,34020	44	1,36085	78	1,36684
11	1,34096	45	1,36229	79	1,36687
12	1,34172	46	1,36153	80	1,36690
13	1,34247	47	1,36187	81	1,36688
14	1,34323	48	1,36222	82	1,36686
15	1,34399	49	1,36256	83	1,36683
16	1,34475	50	1,36290	84	1,36680
17	1,34551	51	1,36313	85	1,36678
18	1,34626	52	1,36336	86	1,36668
19	1,34702	53	1,36359	87	1,36657
20	1,34778	54	1,36382	88	1,36647
21	1,34847	55	1,36405	89	1,36636
22	1,34916	56	1,36425	90	1,36626
23	1,34986	57	1,36445	91	1,36604
24	1,35055	58	1,36465	92	1,36583
25	1,35124	59	1,36485	93	1,36561
26	1,35193	60	1,36505	94	1,36540
27	1,35262	61	1,36521	95	1,36518
28	1,35332	62	1,36537	96	1,36480
29	1,35461	63	1,36553	97	1,36443
30	1,35470	64	1,36570	98	1,36406
31	1,35518	65	1,36586	99	1,36364
32	1,35566	66	1,36598	100	1,36332
33	1,35613	67	1,36610		

Полученные экспериментальные данные сводят в таблицу.

№ пробы	Температура кипения			Показатель преломления		Состав	
	до отбора пробы	после отбора пробы	средняя	жидкости	дистиллята	жидкости $X_B$	пара $Y_B$
1	2	3	4	5	6	7	8

Для построения диаграммы *температура кипения – состав* на оси абсцисс откладывают состав в % (мол.), а на оси ординат температуры кипения чистых жидкостей и исследованных растворов. Каждой температуре (кроме температур кипения чистых жидкостей) соответ-

ствуют две точки, определяющие составы жидкости и равновесного с ней пара. Соединяя точки, характеризующие состав жидкости, получают кривую жидкости, точки, характеризующие состав пара – кривую пара.

### **3.4. Указания к составлению отчета**

1. Полученные экспериментальные данные свести в таблицу.
2. Построить диаграмму состояния в координатах *температура кипения – состав*.

## Лабораторная работа № 4

# ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ

### 4.1. Теоретическая часть

Прохождение тока через электролиты осуществляется ионами, следовательно, электролиты – ионные проводники. Сопротивление проводника любого вида  $R$  пропорционально его длине  $l$  и обратно пропорционально сечению  $S$ :

$$R = \rho \cdot l/S, \text{ Ом}, \quad (4.1)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление, равное  $R$  при единичной длине и сечении проводника.

Электрическая проводимость  $\omega$  – величина, обратная сопротивлению, измеряется в сименсах (См), выражается в единицах удельной или эквивалентной (молярной) электрической проводимости:

$$\omega = 1/R = 1/\rho \cdot S/l = \varkappa \cdot S/l, \quad (4.2)$$

где  $\varkappa$  – удельная электрическая проводимость – величина, обратная удельному сопротивлению; единицей измерения является  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$  ( $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Удельная электрическая проводимость  $\varkappa$  представляет собой электропроводимость единицы объёма раствора  $1 \text{ м}^3$  ( $1 \text{ см}^3$ ), помещённого между параллельными электродами площадью  $1 \text{ м}^2$  ( $1 \text{ см}^2$ ), находящимися на расстоянии  $1 \text{ м}$  ( $1 \text{ см}$ ) друг от друга.

Удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов зависит от степени диссоциации  $\alpha$  и концентрации  $c$  и выражается формулой

$$\varkappa = z \cdot \alpha \cdot c \cdot F (u_+ + u_-) / 1000, \quad (4.3)$$

где  $u_+$ ;  $u_-$  – скорость движения катионов и анионов;  $F$  – число Фарадея;  $z$  – заряд катионов и анионов.

Во многих случаях пользуются эквивалентной электрической проводимостью  $\lambda$ . Это электропроводимость раствора, содержащего 1 г-эквивалент вещества, находящегося между двумя электродами, расстояние между которыми равно 1 см. Единицей измерения  $\lambda$  является  $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-ЭКВ}^{-1}$

$$\lambda = 1000 \varkappa/c', \quad (4.4)$$

где  $c'$  – концентрация, г-экв/л.

В растворах слабых электролитов межоионные взаимодействия слабы и ионы движутся независимо друг от друга при любой концентрации, т. е. в уравнении (5.3) можно заменить  $F(u_+ + u_-)$  на  $\lambda_0$ , тогда выражение удельной электрической проводимости слабых электролитов примет вид

$$\kappa = z \cdot \alpha \cdot c \cdot \lambda_0 / 1000. \quad (4.5)$$

Сопоставление этого уравнения с уравнением (5.4) даёт

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_0. \quad (4.6)$$

Следовательно, степень диссоциации слабого электролита может быть найдена из соотношения

$$\alpha = \lambda / \lambda_0 \quad (4.7)$$

где  $\lambda_0$  – предельная эквивалентная электрическая проводимость при  $c' \rightarrow 0$ . В бесконечно разбавленных растворах электролитов ( $c' \rightarrow 0$ ) межоионное взаимодействие исчезает, и эквивалентная электрическая проводимость стремится к предельному значению  $\lambda \rightarrow \lambda_0$ . При этом

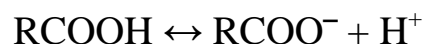
$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-} \quad (4.8)$$

где  $\lambda_{0,+}$ ;  $\lambda_{0,-}$  – эквивалентные электрические проводимости катиона и аниона. Это уравнение выражает закон Кольрауша о независимости движения ионов.

Для сильных электролитов молярная электрическая проводимость определяется по формуле

$$\lambda = F(u_+ + u_-) = F u_+ + F u_- = \lambda_+ + \lambda_- \quad (4.9)$$

Для слабых электролитов, зная  $\alpha$ , можно рассчитать константу диссоциации. Например, на основании закона действия масс и в соответствии с уравнением реакции диссоциации одноосновной кислоты



константа диссоциации имеет вид

$$K_{\text{дис}} = [\text{H}^+] [\text{RCOO}^-] / [\text{RCOON}]$$

Положим, что степень диссоциации равна  $\alpha$ . Если концентрация кислоты в растворе равна  $c \cdot M$ , то концентрации катиона и аниона равны  $\alpha \cdot c$ , а концентрация недиссоциированной части  $(1-\alpha) c$ ;

$$[H^+] = \alpha \cdot c; [RCOO^-] = \alpha \cdot c; [RCOON] = (1 - \alpha) c,$$

поэтому

$$K_{\text{дис}} = \alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c / (1 - \alpha) c = \alpha^2 c / (1 - \alpha). \quad (4.10)$$

Когда  $\alpha \ll 1$

$$K_{\text{дис}} \approx \alpha^2 \cdot c.$$

## 4.2. Цель работы

Определить удельную электрическую проводимость уксусной и лимонной кислот при различных концентрациях. Вычислить эквивалентную электрическую проводимость этих кислот, степень диссоциации и константу диссоциации.

## 4.3. Методика выполнения работы

### *Задание*

Для измерения электрической проводимости растворов слабых электролитов готовят по 100 мл растворов уксусной и лимонной кислот с концентрациями 0,1; 0,05; 0,01 М. По очереди заливают исследуемые растворы в кондуктометрическую ячейку кондуктометра «Эксперт 002» и определяют удельную электрическую проводимость  $\kappa$ . В сосуд наливают такое количество исследуемого раствора, чтобы уровень жидкости превышал на 2–3 мм верхний край электродов, начинают с раствора наименьшей концентрации. Включают кондуктометр нажатием кнопки «ВКЛ». Используют диапазон измерения «4» – единицы измерения  $\text{мк См} \cdot \text{см}^{-1}$  (диапазон измерений можно менять нажатием кнопок  $\leftarrow$  или  $\rightarrow$ ). При переходе от одной кислоты к другой и после окончания всех измерений ячейка кондуктометра должна быть промыта дистиллированной водой.

Степень диссоциации вычисляют по уравнению (5.7), константу диссоциации – по уравнению (5.10).

Предельная эквивалентная электропроводимость  $\lambda_0$  при температуре 18 °С для уксусной кислоты равна 381, а для лимонной – 350  $\text{Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ .

Данные опытов и расчетов помещают в таблицу:

№ п п	Концентрация кислот	Удельная электро- проводим- ость $\kappa$ , См/см	Эквива- лентная электро- про- водимость $\lambda$ , См · см <sup>2</sup> · · г - экв <sup>-1</sup>	Степень диссо- циации, $\alpha$	Константа диссоциа- ции, $K_{\text{дис}}$
1	0,01 М CH <sub>3</sub> COOH				
2	0,05 М CH <sub>3</sub> COOH				
3	0,1 М CH <sub>3</sub> COOH				
4	0,01 М (НОССН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> С(ОН)СООН				
5	0,05 М (НОССН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> С(ОН)СООН				
6	0,1 М (НОССН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> С(ОН)СООН				

#### 4.4. Указания к составлению отчёта

1. Все опытные и расчётные данные оформить в виде таблицы. Привести формулы и расчёты.

2. Сделать следующие выводы:

а) у каких электролитов (сильных или слабых) выше удельная электропроводность;

б) как зависит удельная электрическая проводимость слабых электролитов от концентрации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Практические работы по физической химии: Учеб. пособие для вузов / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – СПб.: Профессия, 2002.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 2006. – 527 с.
3. Фролов Ю.Т., Велик В.В. Физическая химия. – М.: Химия, 1993. – 464 с.
4. Волкова О.В., Никишова Н.И., Акулова Ю.П. Физическая химия: Учеб.- метод. пособие. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2012. – 27 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Лабораторная работа №1. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ.....	4
Лабораторная работа №2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОМЫЛЕНИЯ УКСУСНО-ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ЩЕЛОЧЬЮ.....	8
Лабораторная работа №3. ПЕРЕГОНКА РАСТВОРОВ ИЗ НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ.....	13
Лабораторная работа №4. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ.....	18
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	22



**Волкова Ольга Владимировна**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж 100

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел  
Университета ИТМО**

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49